

DOI: 10.19666/j.rlfed.202211261

不同气氛下废弃风机叶片热转化产物研究

李良钰, 熊小鹤, 冯敬武, 张京晶, 谭厚章, 王毅斌
(西安交通大学热流科学与工程教育部重点实验室, 陕西 西安 710049)

[摘要] 随着风电行业高速发展, 我国淘汰废弃风机叶片量逐年增加, 带来巨大的环保压力。对此, 开展了不同温度中气氛对废弃风机叶片热转化过程中气、液、固产物生成特性影响研究, 为今后热回收法处置风机叶片提供参考。结果表明: 在 N_2 和 CO_2 气氛中, 可燃气体 CH_4 产量 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下达到最高, 而可燃气体 CO 产量随温度上升而升高; 各气氛中焦油成分主要为对异丙烯基苯酚、对异丙基苯酚和双酚 A 3 种。实验中也发现气氛中 CO_2 的存在有效阻碍了高温时焦油中多环芳烃 (PAHs) 的生成, 有利于焦油的后续处理。实验中还发现在低温 ($400\text{ }^\circ\text{C}$) 时 Air 和 CO_2 气氛下焦炭产率相比于 N_2 气氛较高, 而在更高温度 ($600\text{ }^\circ\text{C}$ 及以上) 中结果相反, 可能是由于低温下不同气氛中的焦炭芳香化程度不同引起。

[关键词] 固体废弃物; 风机叶片; 玻璃钢; 热解; 气氛

[引用本文格式] 李良钰, 熊小鹤, 冯敬武, 等. 不同气氛下废弃风机叶片热转化产物研究[J]. 热力发电, 2023, 52(3): 94-101.
LI Liangyu, XIONG Xiaohe, FENG Jingwu, et al. Thermal conversion products of waste fan blades in different atmospheres[J]. Thermal Power Generation, 2023, 52(3): 94-101.

Thermal conversion products of waste fan blades in different atmospheres

LI Liangyu, XIONG Xiaohe, FENG Jingwu, ZHANG Jingjing, TAN Houzhang, WANG Yibin
(MOE Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: With the rapid development of wind power industry, the number of wasted wind turbine blades increased significantly year by year, which brings great environment pressure. Against this problem, the influence of atmosphere on the generation characteristics of gas, liquid and solid products of wasted wind turbine blades during thermal treatment at different temperatures was studied, to provide reference for thermal recovery strategies. The results showed that, in N_2 and CO_2 atmospheres, the production of combustible CH_4 reached the highest at $800\text{ }^\circ\text{C}$, that of CO increased with temperature. Tar products in each atmosphere mainly consisted of p-isopropenyl phenol, p-isopropyl phenol and bisphenol A. Moreover, it was found in the experiment that, at high temperature, CO_2 in the atmosphere effectively prevented the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in tar, which is helpful to subsequent treatment of tar. It is also found that, the coke yield in air and CO_2 atmosphere was higher than that in N_2 atmosphere, however, at higher temperatures ($600\text{ }^\circ\text{C}$ and above), the results were opposite. This may be due to different carbonization levels in different atmospheres at low temperatures.

Key words: solid wastes; wind turbine blades; glass fiber reinforced plastics; pyrolysis; atmosphere

风力发电被认为是最有前途的可再生能源之一^[1]。在我国未来的新型电力系统中, 风电将承担调频的重要任务, 保障电力系统安全稳定地运行^[2-3]。在“碳中和”提案的推动下, 风电行业得到了快速而稳定的发展, 中国风电容量的扩张尤其引人注目。

据报道, 截至 2021 年 11 月, 中国风电装机容量已突破 3 000 万 kW^[4]。由于风力涡轮机的设计使用寿命为 20~25 年, 风能迅速发展带来了一个严重的问题, 即大量废弃风力涡轮机叶片如何环保处理^[5]。

目前已服役的风力涡轮机叶片的主要材料是

收稿日期: 2022-11-03 网络首发日期: 2022-12-30

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51906198, 51876162)

Supported by: National Natural Science Foundation of China (51906198, 51876162)

第一作者简介: 李良钰 (1998), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为固废处理, lly13572994743@stu.xjtu.edu.cn。

通信作者简介: 谭厚章 (1965), 男, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为固废处理和清洁煤技术, hzt@mail.xjtu.edu.cn。

玻璃纤维增强树脂复合材料(玻璃钢/GFRP)^[6-7]。大多数玻璃钢废弃物处理手段目前仍为焚烧或填埋。这2种处理方式伴随着较严重的环境污染。而热回收处置废弃叶片可以回收/处理玻璃纤维和其他副产物,是一项绿色环保、经济性友好的技术^[8-10]。热回收包括与水泥熟料或电石协同处理、流化床处理以及热解等处理方式。玻璃钢与水泥熟料协同处理是利用玻璃钢中有机部分高温^[11]燃烧供热,同时无机部分(玻璃纤维、碳酸钙等)在1000℃以上被整合至水泥熟料。流化床处置是将玻璃钢在流化床中400~600℃下空气或富氧空气^[12-14]进行处理,玻璃纤维从流化气体中被分离器回收而烟气进入二燃室进行燃烧。热解处理是把玻璃钢在惰性气氛中加热至400~700℃,将玻璃钢中的聚合物基体转化为气、油和焦炭产物,以分离基体和纤维并对纤维进行回收再利用。而废弃风机叶片热处理的产物特性及分布对于选择合适的热处理手段具有重要意义。例如,可燃含碳气体生成特性对于流化床二燃室的设计以及与水泥熟料协同处理时确定添加比例具有重要影响。焦油的生成特性可为热解处理时确定合适的工况提供重要参考。Youself等人^[15-17]发现:GFRP在一定条件下焦油产率可高达66%;若热解过程中添加炭黑,焦油中苯酚丰度可达66%。焦炭生成特性对于回收纤维具有关键影响。如热解后的纤维被聚合物残留物薄膜所覆盖,需要后续氧化处理^[18]。氧化处理温度及时间需要根据残留焦炭

量进行选择。

以往研究表明,气氛对聚合物分解深度、反应速率和产物分布有重要影响。最近有研究者发现CO₂和H₂O同样可以去除热解后纤维上的碳残留物^[19]。Fontaine等人^[20]发现碳纤维增强聚醚醚酮的基体在550℃下空气气氛可以完全分解,但在N₂或者水蒸气气氛下,分解率不到50%。Chen等人^[21]发现氧化气氛相对于惰性气氛中玻璃纤维增强酚醛树脂复合材料产生更多的CO₂、CO和NH₃。然而,废弃风机叶片或玻璃钢在不同气氛条件下的热降解行为及产物全面分析研究仍然十分缺乏,亟需对此开展进一步深入调查。

因此,本文选取了3种气氛,研究了在不同温度气氛下对废弃风机叶片热转化特性的影响,详细分析了2种含碳可燃气体产物(CH₄、CO)、液相焦油及固相产物的生成特性,旨在为废弃风机叶片的大规模热回收处置提供基础数据参考。

1 实验和方法

1.1 实验样品

废弃风机叶片由某工厂提供。本实验选取风机叶片的叶尖部分,主体为玻璃钢,包括部分面漆和芯材。粉碎后筛分为200 μm~2 mm的粉末。该粉末的工业分析和元素分析见表1。从工业分析可以看到,风机叶片中可燃成分较少,灰分高达70%,主要为燃烧后残留的玻璃纤维。

表1 样品工业和元素分析

单位: w/%

Tab.1 Proximate and ultimate analysis results of the sample

工业分析				元素分析					
M _{ad}	A _d	V _d	FC _{ad}	C _d	H _d	O _d ^a	N _d	S _d	Cl _d
0.46	70.73	26.19	3.08	22.40	2.03	3.69	0.82	0.01	0.32

1.2 实验系统

实验系统由供气系统、样品加热装置、焦油收集装置和气体分析装置组成(图1)。样品量为0.4 g。所有实验均在快速热解条件下进行,即温度达到目标温度(400、600、800、1000℃)后,将样品快速推入炉恒温区,热降解时间为10 min。所有工况均进行2次以上的重复实验。同时,在不同粒径下进行了测试,发现气体释放规律以及焦炭产率等均有相同规律,因此可排除粒径的影响。

为模拟废弃风机叶片在热解、燃烧、气化条件下的热转化过程,每个温度下样品分别在100%(体

积分数,下同)N₂、20% O₂/80% N₂、20% CO₂/80% Ar气氛中进行反应。为方便表述,将这3种气氛在文中分别记为N₂、Air、CO₂气氛。气体总流量设定为5 L/min。对于20% O₂/80% N₂气氛,反应气氛为O₂(1 L/min);对于20% CO₂/80% Ar气氛,反应气氛为CO₂(1 L/min)。考虑到所有实验温度均低于1000℃,N₂和Ar被视为同一惰性气体,二者均不参与反应,即N₂和Ar对反应产物分布没有影响。用水浴的螺旋管冷却焦油,实验结束后用丙酮萃取焦油,萃取的焦油用岛津QP2010 Ultra气相色谱质谱联用仪(GC-MS)检测。采用Gasmeter DX 4000便

携式傅里叶红外烟气分析仪实时分析样品热解后的挥发分。固体残留物用 SU3500 钨灯丝扫描电镜 (SEM) 进行观察。

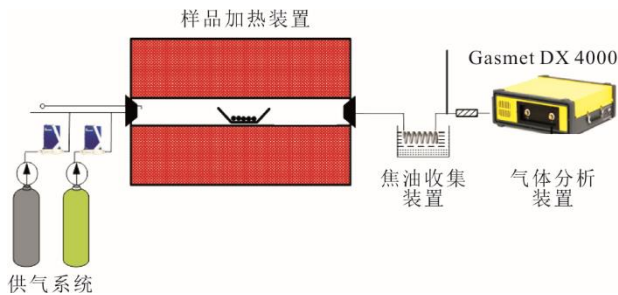


图1 实验系统示意

Fig.1 Schematic diagram of the experimental system

1.3 数据处理

由于管式炉实验中样品量很少,且样品灰分高达 70%,其产气量相对于 5 L/min 的载气量极低,故比较气体浓度的时候可以忽略产气量变化对浓度变化的影响。对 Gasetm 检测到的气体释放曲线进行卷积处理,见式(1)。该结果可表示聚合物基体中的碳在含碳气体中的相对分布比例。根据计算的碳转化率对单位质量的废弃风机叶片产生的含碳可燃气体热值进行估算,具体见式(2)。

$$w = \frac{q \int_0^{t_0} g(t) dt \times M_C / 22.4 / 1000}{M_C^*} \quad (1)$$

$$\eta = (w_{CO} * 12.64 + w_{CH_4} * 35.88) / M_C^* * 22.4 / 100 \quad (2)$$

式中: w 为对气体释放曲线进行卷积后的结果,代表样品中的碳向含碳可燃气体的转化率,%; $g(t)$ 为单位体积内某组分的气体随时间变化的体积分数, 10^{-6} ; M_C 为 C 的相对原子质量 12; M_C^* 为样品中 C 的质量, g ; q 为载气流量, L/s; t_0 为 600 s; η 为燃气单位质量叶片可燃气体热值, MJ/kg。

2 结果与讨论

2.1 气氛对废弃风机叶片含碳可燃气体的影响

为了探究不同气氛对废弃风机叶片热分解气体产物的影响,采用便携式傅里叶红外烟气分析仪 Gasetm 对固定床反应器各个温度、不同气氛中热解后燃气释放体积分数进行测量。由于 Gasetm 无法测量 H_2 , 因此仅给出不同气氛下 CO 、 CH_4 、 CO_2 3 种含碳气体的释放曲线,具体如图 2 所示。图 2 中,曲线起点设为气体释放体积分数明显上升前 10 s。

以往文献表明: CO 的产生与醚键、羰基的断裂有关^[22-24],也可以由不完全的蒸汽重整反应或反向水煤气变换反应产生^[25]; CO_2 的产生与羧基、酯

基的断裂有关; CH_4 低温下产生的主要原因是甲氧基的断裂,而高温下亚甲基、甲基的断裂以及芳环的开裂也有利于 CH_4 的形成。

对比含氧气氛 Air 和惰性气氛 N_2 中的含碳气体, Air 气氛中 CO 在较低温度 (400 °C) 就有显著释放,且释放曲线较平缓,释放时间较长(图 2a)),推测其为聚合物基体的氧化产物。600 °C 下 Air 气氛中 CO 释放曲线呈多峰状,说明此时 CO 产生来源较复杂。 CO 释放曲线的第 1 个释放峰较尖锐,可能涉及聚合物基体原有羰基或醚键的断裂。第 2、第 3 个峰可能涉及甲氧基、醚基中碳氧单键等被氧化^[21]成羰基、羧基中的碳氧双键,并进一步断裂形成 CO 。同时相对于 N_2 气氛, Air 气氛中 CH_4 以及 600 °C 以上 CO 生成量很低。这是由于含氧气氛下 CO 和 CH_4 燃烧生成了 CO_2 。同时注意到 1 000 °C 下 3 种气氛下各含碳气体的体积分数相对于 800 °C 反而下降,这可能是因为该温度下纤维发生熔融现象,阻碍了反应的发生及气体的释放。

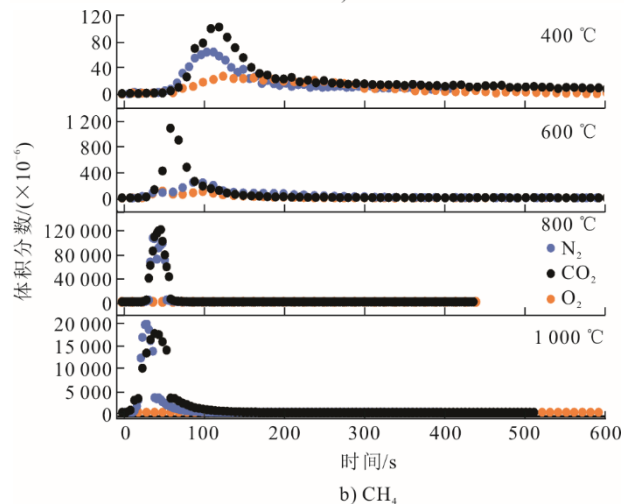
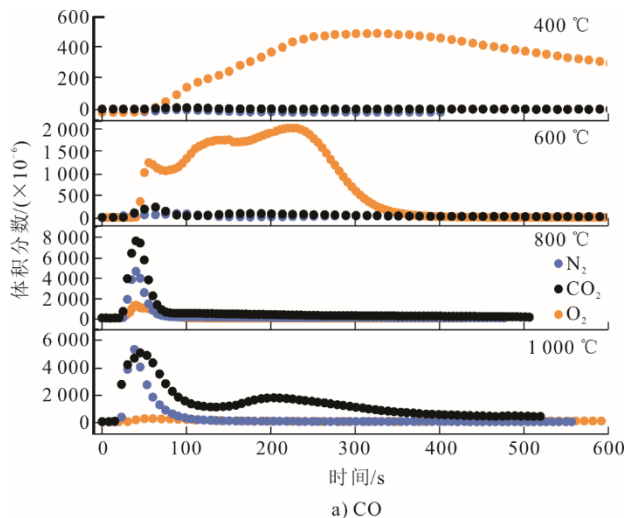


图2 3种气氛下 CO 、 CH_4 的释放曲线

Fig.2 Evolution curves of CO and CH_4 in three atmospheres

由图2观察到, CO_2 和 N_2 作为热解气氛时, $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时 CO 和 CH_4 才开始显著释放。这主要是因为芳环的开环和脂肪侧链中羰基、羧基的断裂以及蒸汽重整反应等需要在较高的温度下 ($600\text{ }^\circ\text{C}$ 以上) 进行。 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 时 CO_2 气氛中 CO 释放曲线呈双峰模式 (图2a)), 这是因为此温度下发生boundard反应, 如式(3)所示:



对气体释放曲线进行数据处理, 以观察3种气氛下含碳可燃气体的相对产生量, 结果如图3所示。

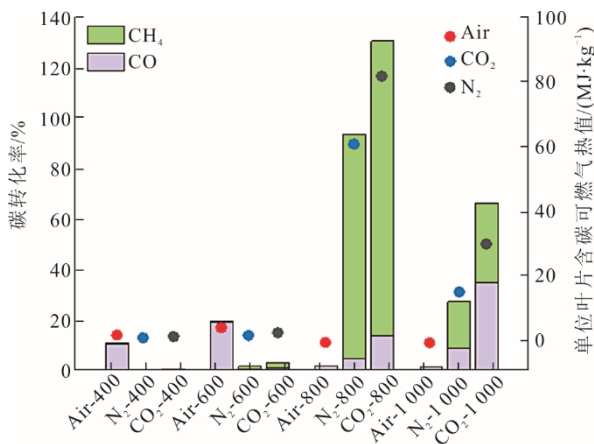


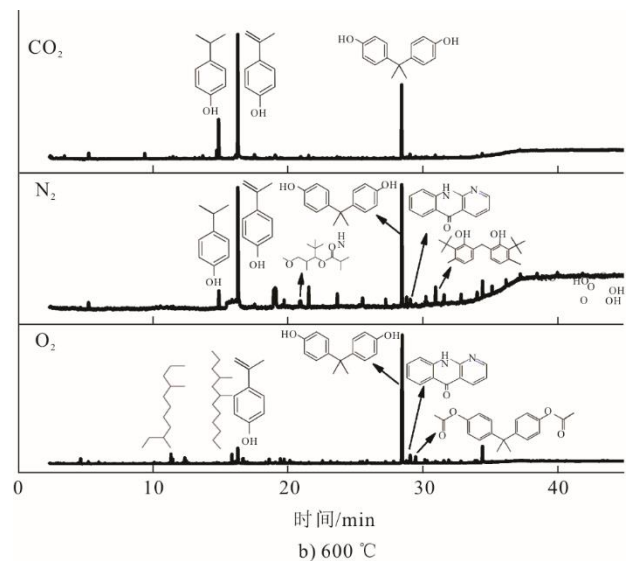
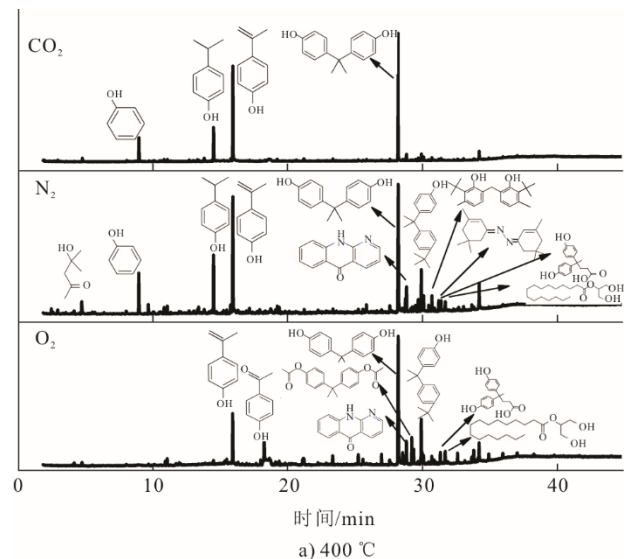
图3 含碳气体的释放曲线卷积结果
Fig.3 Convolution result of release curve of C-gas

对比 CO_2 和 N_2 含碳气体的释放, 在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 及其以下温度中含碳气体 CO 、 CH_4 在 CO_2 气氛中释放浓度水平相对于 N_2 中更高。这是因为气氛中的 CO_2 显著促进热解产物中大分子的裂解, 从而促进不凝气体和小分子的形成^[26-27]。 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下 CO_2 气氛中燃料碳向 CO 和 CH_4 的转化率总和超过 100% , 这是因为在高温 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下 CO_2 与挥发性产物之间的相互作用明显加强^[26,28-30], 例如可能作为碳和氧的供体促进小分子酚类和芳香族化合物的形成^[26], 而酚类和芳香族化合物在热降解过程中开裂分别可以产生 CO 和 CH_4 。根据燃料碳向 CO 和 CH_4 的转化率估算了每千克废弃风机叶片产生的含碳可燃气热值, 可以看到 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 以下3种气氛中产生的含碳可燃气热值均较低, $600\text{ }^\circ\text{C}$ 以上焦炭、焦油中大分子进一步破裂, 大量芳环破裂产生了轻烃小分子, 导致大量 CH_4 产生, 提高了燃气热值 (图3)。空气气氛由于可燃气 CO 和 CH_4 被氧化为 CO_2 , 导致产生的可燃气热值较低。同时由图3可以看到, 热解气氛 (N_2 和 CO_2) 中在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 以下含碳可燃气

碳转化率和热值均很低, 说明此时废弃风机叶片的聚合物基体分解程度较低, 大部分碳可能以焦油的形式赋存。

2.2 气氛对废弃风机叶片焦油种类的影响

图4为废弃玻璃钢热降解后主要的焦油成分GC-MS测量色谱图。焦油产物种类主要为对异丙基苯酚、对异丙基苯酚和双酚A。对异丙基苯酚、对异丙基苯在热处理过程中初步热解产物双酚A进一步分解产物。3种主要成分在焦油中的丰度见表2。表2中, 未检测到或丰度过低表示为“—”, 且所述丰度为相对丰度。由表2可见: Air气氛下在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 焦油中双酚A丰度可达 41.96% , $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时丰度可达 64.74% ; CO_2 气氛下在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 焦油中双酚A丰度可达 40.59% , $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时对异丙基苯酚丰度可达 43.08% 。



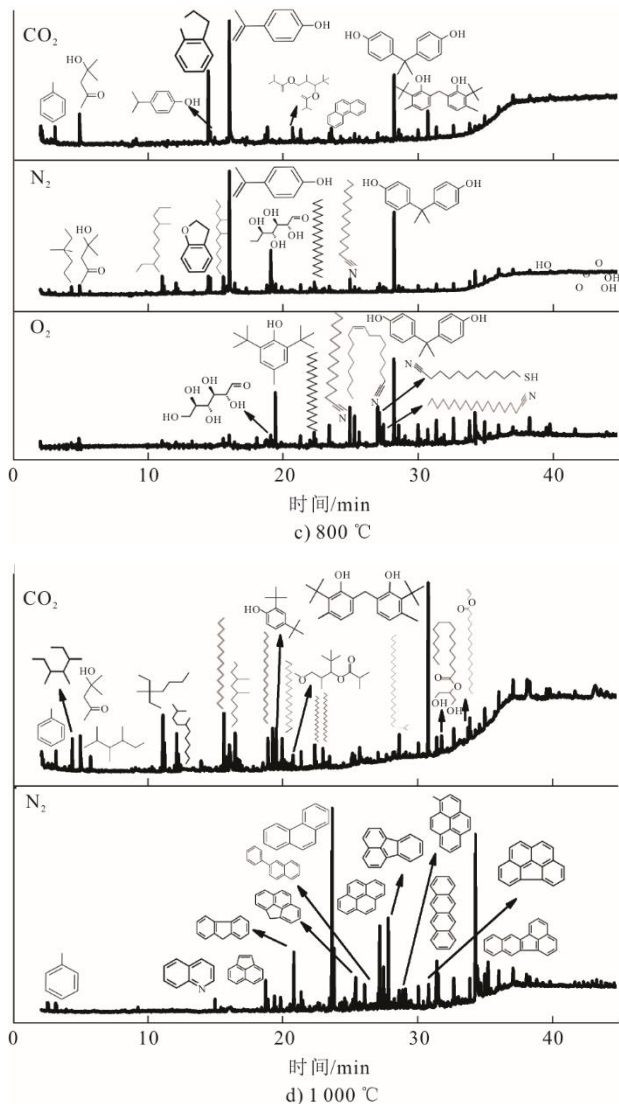


图4 不同温度气氛下主要焦油种类
Fig.4 Main tar types at different temperatures and in different atmospheres

同时值得注意的是, 以往文献表明, 苯酚和苯

衍生物等芳香族化合物的产生是多环芳烃形成过程中的限速步骤。废弃风机叶片热降解过程产生焦油中大量的酚类在一定条件下(例如高温、长热解时间等)可能有利于多环芳烃的生产。因此研究气氛对酚类进一步发生缩合反应的影响对控制污染物有重要意义。

对比 Air 气氛与 N_2 气氛下焦油的色谱图(图4), Air 气氛中收集的焦油中检测到了突出的酮类、酸类等色谱峰, 这是酚类的氧化产物。同时 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 焦油中出现了长直链烃, $800\text{ }^\circ\text{C}$ 未发现呋喃的生成, 但带有腈基的脂肪烃。前者是因为氧气降低了热分解的活化能^[21], 促进了苯环、呋喃等环状结构的开裂; 后者是氧气促进了 C-H、N-H 和 C-N 键的断裂, 杂原子自由基和烷烃自由基发生取代和加成反应。

需要说明的是, GC-MS 仅能测量低沸点($300\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$)的轻焦油, 而 C40 以上的物质无法测量。 $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ 下 Air 气氛中未收集到焦油, 但是冷凝管壁上出现了细小的黑色碳簇, 高温下热解气氛下也观察到了少量碳黑团簇的存在。管壁上刮下来装袋后的碳黑团簇如图 5 所示。 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 以上 Air 气氛中发生剧烈反应, 在反应初期产生缺氧还原性气氛。高温产生的大分子长直链烃可能会进一步结合并通过重排、失氢加成、环化形成无定形碳, 另外以芳香结构为主的前驱物进一步缩合, 产生的多环芳烃也对碳黑团簇有重要贡献。Air 气氛下碳黑团簇的生成机理可能更为复杂, O_2 和 $\cdot OH$ 等氧化剂对焦油、前体和烟尘颗粒的消耗产生不同的影响。此外烟尘的氧化行为也会受到原料中碱性或碱土金属催化作用的影响。碳黑团簇的定量测量将在下一步工作中进行。

表2 不同温度、气氛下焦油中酚类的丰度
Tab.2 Abundance of phenol species at different temperatures and in different atmospheres

温度/ $^\circ\text{C}$	气氛	对异丙基苯酚/%	对异丙烯基苯酚/%	双酚 A/%	前3项总和/%	酚类/%
400	O_2	0.61	8.92	41.96	51.49	72.99
	N_2	7.05	18.14	29.10	54.29	81.01
	CO_2	9.69	29.17	40.59	79.45	94.43
600	O_2	—	5.82	64.74	70.56	74.75
	N_2	4.84	34.40	38.44	77.68	51.62
	CO_2	12.76	43.08	26.60	82.44	90.20
800	O_2	—	2.00	23.75	25.75	41.72
	N_2	2.69	24.73	18.54	45.96	49.30
	CO_2	2.95	27.40	13.82	44.17	53.11
1 000	O_2	—	—	—	—	—
	N_2	—	—	—	—	—
	CO_2	—	—	—	—	26.00

对比 N₂ 和 CO₂ 气氛中焦油成分, 发现 CO₂ 气氛中酚类丰度和 3 种主要酚类丰度综合均更高。该现象在以往研究中也发现^[27,31]。对此的解释为: 酚类的产生是由原料中的芳香环侧链断裂而成, CO₂ 促进了原料的分解; CO₂ 具有弱氧化性, 对苯酚和酸类的热解中间体有催化作用^[28,32]; 同时 CO₂ 也可以作为前体提供碳和氧^[27], 形成酚类和芳香族小分子; 最后, CO₂ 可能通过抑制焦油中单环酚类物质的进一步开裂促进了单环酚类的形成^[33]。由图 4a)—图 4c)可见, N₂ 气氛中热解焦油出现了突出的连氮类、萘啉类和腈类化合物的色谱峰, 而 CO₂ 中没有检测到, 说明气氛中的 CO₂ 可以阻碍上述物质的形成, 这可能是通过促进上述物质的裂解释放含氮气体小分子。当温度升至 800 °C 以上, N₂ 热降解所得焦油中出现了大量稠环类的多环芳烃, 而 CO₂ 热降解所得焦油中出现了大量链烃, 说明 CO₂ 气氛中 CO₂ 在高温下促进了焦油中环状结构的裂解, 抑制了 PAHs 的生成^[34-36]。

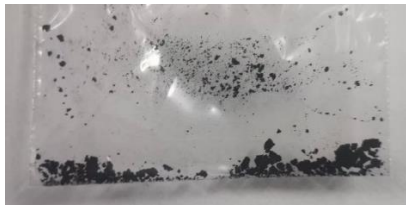


图 5 1 000 °C 下 Air 气氛中收集的碳簇
Fig.5 The carbon clusters collected in air at 1 000 °C

2.3 气氛对废弃风机叶片焦炭产率及形貌的影响

图 6 为不同温度气氛下固体残留物的微观形貌。1 000 °C 下固体残留物的 EDS 分析见表 3。由图 6a)可以看到, 原样中玻璃纤维之间由树脂紧紧连接。400 °C 中 3 种气氛下纤维和基体均未完全分开, 此时有机物基体未降解完全, 因此在选择降解温度应选择高于 400 °C 的温度或者降解时间长于 10 min。当温度升至 600 °C, 聚合物和玻璃纤维已

基本分开, 空气中的纤维较为干净, N₂ 气氛中少数纤维上仍覆有光亮的“碳膜”或仍与聚合物有连结(图 6c))。800 °C 下 CO₂ 和 N₂ 气氛中出现熔融状的圆球或者部分与纤维连结的聚合物出现明显熔融光滑表面(图 6e))。而空气气氛下固体残留物未观察到这种现象, 但是出现结块的灰, 且该表面呈多孔状(图 6f))。通过 EDS 扫描发现该灰中含有多种金属阳离子, 推测是来源于一些含有金属阳离子的添加剂^[37-39]中的在燃烧过程中被氧化为金属氧化物, 并且在高温下发生了烧结。1 000 °C 下 3 种气氛下的固体残留物均出现了严重的熔融情况, 且燃烧工况下的固体残留物熔融尤为严重(图 6h))。Air 气氛下熔渣截面有许多气泡残留下的坑洞, 熔融状态下产生的气体无法溢出, 当小气泡聚积为大气泡, 大气泡内压力达到一定程度时才会爆出, 显著阻碍了气体的溢出。谱图 1、谱图 2 的 EDS 扫描表明其主要成分是 CaSiO₃ (表 3)。

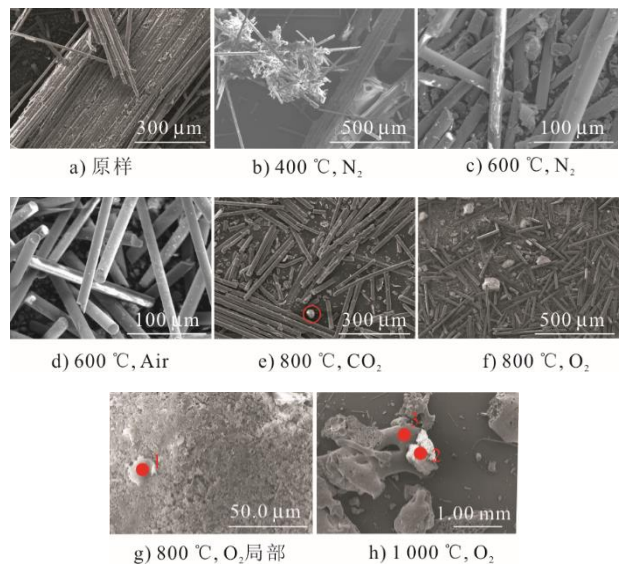


图 6 不同温度气氛下固体残留物的微观形貌
Fig.6 Micromorphology of solid residues at different temperatures and in different atmospheres

表 3 1 000 °C 下固体残留物的 EDS 分析
Tab.3 EDS analysis results of solid residues at 1 000 °C

单位: w/%

谱图	C	O	Si	Al	Ca	Mg	Ti	Na	K	Cl
1	27.9	26.7	7.2	3.5	—	1.4	28.5	2.0	1.6	1.1
2	—	44.9	34.9	2.3	14.1	3.8	—	—	—	—
3	17.5	22.3	23.1	4.9	30.2	1.9	—	—	—	—

表 4 为不同气氛、不同温度下废弃风机叶片热分解后的焦炭产率。由表 4 可以看出: 400 °C 下 3 种气氛中 CO₂ 气氛中的焦炭产率最高; 而当温度升至 600 °C, CO₂ 气氛中的焦炭产率低于 N₂ 气氛下的焦

炭产率; 800 °C 焦炭产率最低。这可能与气氛中的 CO₂ 在低温下(400 °C)只会促进脂肪族侧链的断裂, 当反应温度较高时(600 °C)才会对焦油和焦炭中芳环的断裂有促进作用^[26]。低温下(400 °C)CO₂ 和 N₂

气氛中获得的焦炭可能碳化程度不一样,且CO₂主要促进了脱挥发分阶段脂肪侧链的断裂及挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)的释放^[31],导致在接下来的炭化过程中生成的焦炭具有较高的芳香性,低温热解时更顽固^[31]。Air气氛下焦炭产率较高也是同理。在今后工作中会对不同气氛中焦炭的物理化学分析进行更深入的表征与分析。此外,注意到Air气氛中焦炭产率在800℃时低于N₂,1000℃时3种气氛下焦炭产率均在73.7%左右。根据之前分析,Air气氛800℃及其以上温度中气体产量显著降低,且在1000℃时未收集到焦油。但实验中收集到细小黑色碳簇,故800℃及其以上温度Air气氛下废弃风机叶片中的碳倾向于以碳簇形式存在。1000℃下N₂和Air气氛中焦炭产率反而高于800℃下的焦炭产率,这可能是因为在1000℃发生明显熔融现象,阻碍了反应的发生。

表4 废弃风机叶片不同热处理手段后的焦炭产率 单位: %
Tab.4 The coke yields of wasted wind turbine blades after thermal treatment in different ways

温度/℃	气氛		
	N ₂	Air	CO ₂
400	76.72	80.95	82.78
600	75.93	74.31	75.28
800	73.25	71.79	75.06
1000	73.76	73.81	73.73

3 结 论

1) 对CH₄和CO₂种含碳可燃气体进行了测量,CH₄产量在N₂和CO₂气氛中800℃下达到最高,峰值体积分数可达12%;CO产量在N₂和CO₂气氛中随温度上升而升高,1000℃达到最高。

2) 实验中发现风机叶片热解产生的焦油成分主要为对异丙基苯酚、对异丙基苯酚和双酚A 3种。尤其是CO₂气氛,400~600℃中3种主要酚类总体积分数可高达82.4%,气氛中CO₂对高温时焦油中PAHs的生成有明显阻碍作用,促进环状结构裂解为长直链烃,有利于焦油的后续处理。

3) 实验的3种气氛下,600℃热解气氛下废弃风机叶片中聚合物基体纤维上仍附有碳膜,800℃热解气氛下会出现熔融现象。3种气氛中只有Air气氛中出现疏松多孔的灰块。

4) 对于废弃风机叶片与水泥熟料协同处理这类利用燃气热值,仅利用玻璃纤维的化学组成的回收手段,800℃下CO₂气氛处置较为合适。对于回

收玻璃纤维并进行高值化利用的回收手段,600℃下CO₂气氛处置较为合适。

[参 考 文 献]

- [1] 徐创学,刘鲁清,谢云明,等.基于实时数据的风力发电机组性能在线评价[J].热力发电,2015,44(4):88-91. XU Chuangxue, LIU Luqing, XIE Yunming, et al. Real-time data based online evaluation of output performance for wind turbine units[J]. Thermal Power Generation, 2015, 44(4): 88-91.
- [2] 唐坚,苏剑涛,姚禹歌,等.面向新型电力系统的风电调频技术分析[J].热力发电,2022,51(7):1-8. TANG Jian, SU Jiantao, YAO Yuge, et al. Technical analysis of power system frequency regulation by wind power for new power system[J]. Thermal Power Generation, 2022, 51(7): 1-8.
- [3] 潘翔峰,黄畅,张琪,等.风-光-储能源系统变工况动态仿真研究[J].热力发电,2021,50(8):164-171. PAN Xiangfeng, HUANG Chang, ZHANG Qi, et al. Dynamic simulation of wind-solar-storage energy system under variable operating conditions[J]. Thermal Power Generation, 2021, 50(8): 164-171.
- [4] 中国能源局.我国风电并网装机突破3亿千瓦[EB/OL].(2021-12-11)[2021-12-12].http://www.gov.cn/xinwen/2021-12/11/content_5659887.htm. China Energy Administration. China's wind power grid connected installed capacity has exceeded 300 million kilowatts[EB/OL].(2021-12-11)[2021-12-12].http://www.gov.cn/xinwen/2021-12/11/content_5659887.htm.
- [5] 罗涛,李颖峰,赵勇,等.基于可靠度的风力机部件使用寿命分析[J].热力发电,2021,50(10):150-154. LUO Tao, LI Yingfeng, ZHAO Yong, et al. Remaining useful life analysis for wind turbine components based on reliability[J]. Thermal Power Generation, 2021, 50(10): 150-154.
- [6] RANI M, CHOUDHARY P, KRISHNAN V, et al. A review on recycling and reuse methods for carbon fibre/glass fibre composites waste from wind turbine blades[J]. Composites Part B: Engineering, 2021, 215: 108768.
- [7] ASMATULU E, TWOMEY J, OVERCASH M. Recycling of fiber-reinforced composites and direct structural composite recycling concept[J]. Journal of Composite Materials, 2014, 48(5): 593-608.
- [8] CHERRINGTON R, GOODSHIP V, MEREDITH J, et al. Producer responsibility: defining the incentive for recycling composite wind turbine blades in Europe[J]. Energy Policy, 2012, 47: 13-21.
- [9] DEENEY P, NAGLE A J, GOUGH F, et al. End-of-life alternatives for wind turbine blades: sustainability Indices based on the UN sustainable development goals[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2021, 171: 105642.
- [10] BEAUSON J, LAURENT A, RUDOLPH D P, et al. The complex end-of-life of wind turbine blades: a review of the European context[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2022, 155: 111847.
- [11] NAGLE A J, DELANEY E L, BANK L C, et al. A comparative life cycle assessment between landfilling and co-processing of waste from decommissioned Irish wind turbine blades[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 277: 123321.

- [12] PENDER K, YANG L. Investigation of catalyzed thermal recycling for glass fiber-reinforced epoxy using fluidized bed process[J]. *Polymer Composites*, 2019, 40(9): 3510-3519.
- [13] PICKERING S J, KELLY R M, KENNERLEY J R, et al. A fluidised-bed process for the recovery of glass fibres from scrap thermoset composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2000, 60(4): 509-623.
- [14] YIP H L H, PICKERING S J, RUDD C D. Characterisation of carbon fibres recycled from scrap composites using fluidised bed process[J]. *Plastics, Rubber and Composites*, 2002, 31(6): 278-282.
- [15] YOUSEF S, KIMINAITÈ I, EIMONTAS J, et al. Catalytic pyrolysis kinetic behaviour of glass fibre-reinforced epoxy resin composites over ZSM-5 zeolite catalyst[J]. *Fuel*, 2022, 315: 123235.
- [16] YOUSEF S, KIMINAITÈ I, EIMONTAS J, et al. Recovery of phenol and acetic acid from glass fibre reinforced thermoplastic resin using catalytic pyrolysis process on ZSM-5 zeolite catalyst and its kinetic behaviour[J]. *Thermochimica Acta*, 2022, 715: 179293.
- [17] YOUSEF S, EIMONTAS J, STRIUGAS N, et al. Influence of carbon black filler on pyrolysis kinetic behaviour and TG-FTIR-GC-MS analysis of glass fibre reinforced polymer composites[J]. *Energy*, 2021, 233: 121167.
- [18] ONWUDILI J A, MISKOLCZI N, NAGY T, et al. Recovery of glass fibre and carbon fibres from reinforced thermosets by batch pyrolysis and investigation of fibre re-using as reinforcement in LDPE matrix[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2016, 91: 154-161.
- [19] LIMBURG M, STOCKSCHLÄDER J, QUICKER P. Thermal treatment of carbon fibre reinforced polymers (part 1: recycling)[J]. *Waste Management & Research*, 2019, 37: 73-82.
- [20] FONTAINE P, WEISS-HORTALA E, BOTARO V, et al. Impact of atmosphere on recovered carbon fibers from poly ether ether ketone (PEEK) based composites during thermoconversion[J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2021, 12(12): 6389-6402.
- [21] CHEN R, LI Q, XU X, et al. Comparative pyrolysis characteristics of representative commercial thermosetting plastic waste in inert and oxygenous atmosphere[J]. *Fuel*, 2019, 246: 212-221.
- [22] ASMADI M, KAWAMOTO H, SAKA S. Gas- and solid/liquid-phase reactions during pyrolysis of softwood and hardwood lignins[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2011, 92(2): 417-425.
- [23] CHEN L, WANG X, YANG H, et al. Study on pyrolysis behaviors of non-woody lignins with TG-FTIR and Py-GC/MS[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2015, 113: 499-507.
- [24] SUN H, FENG D, SUN S, et al. Thermal evolution of gas-liquid-solid products and migration regulation of C/H/O elements during biomass pyrolysis[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2021, 156: 105128.
- [25] LI X, LIANG J, ZHANG L, et al. Coke formation in the co-production of hydrogen and phenols from pyrolysis-reforming of lignin[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(77): 32835-32848.
- [26] NIU S, ZHOU Y, ZHU S, et al. Investigation into the yields and characteristics of products from lignite low-temperature pyrolysis under CO₂ and N₂ atmospheres[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2019, 138: 161-169.
- [27] MONG G R, CHONG W W F, NOR S A M, et al. Waste-to-bioenergy pathway for waste activated sludge from food processing industries: an experiment on the valorization potential under CO₂ and N₂ atmospheres through microwave-induced pyrolysis[J]. *Fuel*, 2022, 323: 124380.
- [28] YUE C, GAO P, TANG L, et al. Effects of N₂/CO₂ atmosphere on the pyrolysis characteristics for municipal solid waste pellets[J]. *Fuel*, 2022, 315: 123233.
- [29] KWON E E, KIM S, LEE J. Pyrolysis of waste feedstocks in CO₂ for effective energy recovery and waste treatment[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2019, 31: 173-180.
- [30] KIM Y, LEE J, YI H, et al. Investigation into role of CO₂ in two-stage pyrolysis of spent coffee grounds[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 272: 48-53.
- [31] LEE J, YANG X, CHO S H, et al. Pyrolysis process of agricultural waste using CO₂ for waste management, energy recovery, and biochar fabrication[J]. *Applied Energy*, 2017, 185: 214-222.
- [32] BENEROSO D, BERMUDEZ J M, ARENILLAS A, et al. Oil fractions from the pyrolysis of diverse organic wastes: the different effects of conventional and microwave induced pyrolysis[J]. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, 2015, 114: 256-264.
- [33] XU D, LIN J, MA R, et al. Microwave pyrolysis of biomass for low-oxygen bio-oil: mechanisms of CO₂-assisted in-situ deoxygenation[J]. *Renewable Energy*, 2022, 184: 124-133.
- [34] YI Z, LI C, ZHANG L, et al. Impacts of CO₂ atmosphere on property of the biochar from pyrolysis of lignin[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2022, 167: 105689.
- [35] LIN J, MA R, LUO J, et al. Microwave pyrolysis of food waste for high-quality syngas production: positive effects of a CO₂ reaction atmosphere and insights into the intrinsic reaction mechanisms[J]. *Energy Conversion and Management*, 2020, 206: 112490.
- [36] HE Y, CHEN S, CHEN J, et al. Consequence of replacing nitrogen with carbon dioxide as atmosphere on suppressing the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons in catalytic pyrolysis of sawdust[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 297: 122417.
- [37] 王洲一, 龙浩, 任玉华. 玻璃纤维用阳离子水性环氧树脂的制备[J]. *化工新型材料*, 2015, 43(8): 234-236.
WANG Zhouyi, LONG Hao, REN Yuhua. Preparation of cationic waterborne epoxy for fiberglass[J]. *New Chemical Materials*, 2015, 43(8): 234-236.
- [38] 杨小利, 闻荻江. 热喷涂技术在玻璃钢表面处理中的应用[J]. *玻璃钢/复合材料*, 1988(1): 19-21.
YANG Xiaoli, WEN Dijiang. Application of thermal spray technology in FRP surface treatment[J]. *Fiber Reinforced Plastics/Composite*, 1988(1): 19-21.
- [39] 徐昌华, 唐坤荣, 张万俊, 等. 玻璃纤维含量及偶联剂对聚丙烯复合材料应力松弛行为的影响[J]. *玻璃钢*, 1981(4): 8-16.
XU Changhua, TANG Kunrong, ZHANG Wanjun, et al. Effect of glass fiber content and coupling agent on stress relaxation behavior of polypropylene composites[J]. *Fiber Reinforced Plastics*, 1981(4): 8-16.

(责任编辑 刘永强)